

L'ALCOOL POLYVINYLIQUE (APV).....	1
Préambule	1
Les origines: Wacker	1
Le Rhodoviol M	2
Equipement industriel	3
Production en "patouillet ". Le Rhodoviol P	4
La production	6
La gamme commerciale	7
Les applications	7
Additifs.....	7
Pellicules.....	8
Fil.....	8
Les clients	9
Les ventes	9
Sources documentaires de base.....	10

L'ALCOOL POLYVINYLIQUE (APV)

Préambule

Le terme "alcool polyvinylique" recouvre une famille de polymères dont le point commun est de contenir en proportion généralement élevée le motif élémentaire $\{-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{-OH})-\}$. Le monomère correspondant, l'alcool vinylique, est inconnu en tant que molécule stable : c'est la forme tautomère de l'acétaldéhyde. Le polymère est obtenu par saponification ou alcoolise d'un ester polyvinylique. Il est difficile d'obtenir un taux d'hydrolyse de 100% correspondant à l'alcool polyvinylique pur. Il faut répéter la saponification au risque d'obtenir un produit sensiblement dégradé, coloré.

Dans la mesure où l'hydrolyse n'est pas totale, il subsiste le long de la chaîne macromoléculaire des motifs esters intacts. C'est le cas général. On a donc affaire à un copolymère ester vinylique-alcool vinylique dont les propriétés physiques et chimiques (la solubilité notamment) sont fonctions du rapport des deux "monomères" constituants. En toute rigueur, le terme "alcool polyvinylique" désigne le polymère totalement hydrolysé, mais, par un abus de langage, il est étendu aux produits d'hydrolyse en général, même s'ils contiennent encore des groupes esters en quantité significatives.

L'ester vinylique de départ utilisé dans la pratique est l'acétate de polyvinyle. Celui-ci peut être obtenu par des procédés et selon des modalités différentes qui déterminent les caractéristiques macromoléculaires du polymère final (masse moléculaire moyenne, dispersion moléculaire, taux de branchement, enchaînement tête-tête, tête-queue). L'hydrolyse ajoute des paramètres supplémentaires, en particulier le taux de groupes esters subsistants (indice d'ester).

Les origines: Wacker

L'alcool polyvinylique a été découvert par les chercheurs du Consortium: un brevet allemand a été déposé en 1924 (Herrman, Haehnel, 450.286)

Au cours de l'année 1930, le laboratoire de Saint-Fons, poursuivant ses essais exploratoires sur les dérivés vinyliques, expérimente quelques hydrolyses de l'acétate de vinyle monomère par l'acide sulfurique. On obtient quantitativement un précipité considéré comme étant de l'alcool polyvinylique auquel on attribue la formule $(\text{CH}_2=\text{CHOH})_3$. Les essais, en nombre restreint, sont sans suite.

Plus tard, au début de 1933, dans le cadre des rencontres entre Rhône-Poulenc et Wacker, le Président de la société allemande signale à son interlocuteur français, que sa société travaille sur la

préparation de l'alcool polyvinylique par saponification. *"Cet alcool polyvinylique est une poudre infusible à la pression ordinaire, mais fusible sous pression; il peut être moulé mais il a le défaut d'être soluble dans l'eau"*. On lui voit comme applications les fils chirurgicaux biorésorbables, en remplacement des fils de boyau de chat (catgut).

La liste des brevets déposés par Wacker, sur les esters polyvinyliques et leurs dérivés (tableau PAV-4, annexe au chapitre précédent)), comporte effectivement plusieurs brevets sur l'alcool polyvinylique et ses applications. L'un d'eux porte sur la préparation du "monomère" alcool vinylique. Les chercheurs de Rhône-Poulenc, intrigués par cette découverte provenant d'une société allemande estimable et estimée, essayent de vérifier eux-mêmes la pertinence de ce brevet français 781.863 où l'alcool est obtenu par saponification de l'acétate de vinyle. Sans succès. Pourtant écrira l'un d'eux un peu plus tard, à l'occasion de la première réunion technique, après la signature du contrat Wacker-Rhône-Poulenc, *"l'alcool monomère a bien été réalisé (à Burghausen) dans le temps. J'ai vu le cahier de laboratoire, mais il n'y a plus moyen de l'obtenir aujourd'hui, avec l'acétate soi-disant moins actif"*. Le mystère, comme celui de la réactivité variable de l'acétate de vinyle, reste entier¹.

Dès l'accord avec Rhône-Poulenc signé (décembre 1936), les chercheurs lyonnais sont à Burghausen (mission du 17-31 janvier 1937). Wacker sait préparer plusieurs qualités de son alcool polyvinylique, le Polyviol, qui se distinguent entre elles par l'origine (mode de préparation) du polyacétate et par les procédures d'hydrolyse. Plusieurs procédés sont expérimentés à Burghausen :

- saponification du polyacétate de vinyle (Vinnapas) par la soude, dans l'alcool à 95°. Le procédé est rustique et son exécution assez approximative. On opère sur des charges de 240 à 250 kg de solution à 17%: la moitié de la quantité stœchiométrique de soude (en solution à 33%) est ajoutée en une seule fois.

- alcoolyse dans l'alcool absolu par une petite quantité de potasse
- hydrolyse acide en milieu sulfurique.
- alcoolyse avec la quantité théorique d'alcool éthylique, en malaxeur.

Mais *"la fabrication des Polyviols, quoiqu'étant déjà au stade d'une production industrielle, ne repose pas sur des procédés suffisamment définis. Un essai de laboratoire est en général, nécessaire avant chaque opération en grand. Cette fabrication est délicate du fait qu'on opère sur des masses très visqueuse, difficile à agiter, et le Polyviol n'est pas obtenu sous une forme essorable"*.

Cette production industrielle est toutefois modeste: deux tonnes par mois environ déclinées en plusieurs qualités:

- Polyviol 6871, 6879 à partir de Vinnapas U (solution aqueuse de soude sur solution dans l'alcool à 95°)
- Polyviol 7473, 7480 à partir de Vinnapas S (alcool absolu et potasse)
- Polyviol BB, à partir du Vinnapas B17 (hydrolyse acide)

* Les applications sont:

- les fils chirurgicaux (Synthofil)
- les tuyaux pour l'essence
- les plaques d'impression Sohawa (Offset) qui peuvent être chromatées

Le Rhodoviol M

La priorité étant donnée à la mise au point des acétates de polyvinyle, c'est seulement vers la fin de l'année 1937 qu'est entreprise l'étude de l'alcool polyvinylique à Saint-Fons. Dans la pratique, pour

¹ Selon le brevet, *"on saponifie le dérivé vinylique monomère (i.e l'ester vinylique), en prenant soin de refouler ou d'empêcher la formation d'aldéhyde () en maintenant la température de réaction à des valeurs modérées"*.

débuter, la base polymère de départ est le Vinnapas de Wacker et les conditions opératoires sont strictement celles de la société allemande: alcoolise par le méthanol, catalysée par le méthylate de sodium. L'appareil est un malaxeur. La solution est à la concentration de 60%. Dès janvier 1938, il est procédé à des essais à l'atelier demi-grand sur 3500 kg de Vinnapas. Le produit obtenu est échantillonné chez les Câbles de Lyon, pour essais. Les types d'essais et les résultats ne sont pas connus. Durant le premier trimestre 1938 sont définis les principaux paramètres (taux d'alcoolise, quantité de méthylate de sodium, conditions de neutralisation du catalyseur par l'acide acétique, température de réaction, durée de réaction etc... Et, en avril 1938, on peut écrire: "*Nous avons terminé la mise au point de ce procédé pour la fabrication de différents indices de viscosité (de 9 à 20) et de produits de haute viscosité au départ de Vinnapas*".

Fin juin, un rapport très complet décrit la fabrication au départ de Rhodopas et non plus de Vinapas et les conditions qui permettent de préparer toute une famille de produits:

- le Rhodopas utilisé est la qualité préparée en suspension, exempte d'eau et de monomère.

- il est dissout dans l'alcool méthylique, dans un malaxeur de 250 litres, à fermeture étanche, équipé d'une double enveloppe. Le couvercle est surmonté d'une colonne destinée à condenser le mélange acétate de méthyle-alcool méthylique. Après la mise en solution qui demande une dizaine d'heures, le méthylate de sodium est introduit, à 20-25°C, sous atmosphère d'azote.

- progressivement le mélange s'épaissit. La pâte se désagrège et se transforme en poudre. L'alcoolise est arrêtée au moment désiré par addition d'un mélange d'acide acétique et d'eau dans du méthanol. La neutralisation étant terminée, on chauffe ; le mélange méthanol-acétate de méthyle est extrait par distillation et le méthanol combiné est récupéré par traitement du mélange par la soude qui saponifie l'acétate de méthyle et libère le méthanol. Celui ci est purifié par distillation.

Dans son principe, ce procédé est général. Il permet, selon les caractéristiques du Rhodopas de départ et les conditions d'hydrolyse (concentration, température, quantité de catalyseur, durée de la réaction.), de préparer une grande variété de produits se différenciant entre eux par leurs caractères de solubilité, leur viscosité en solution, leur hygroscopicité, les propriétés des films préparés par coulée.

Les premiers essais à l'échelle de l'atelier demi-grand ont lieu en août 1938 sur 60 kg d'un collodion d'un Rhodopas HH à 40% de concentration, en malaxeur de 250 litres. Les résultats sont satisfaisants On considère que, à ce niveau, la fabrication est au point. Le stade suivant peut être envisagé. En février la production industrielle démarre à l'atelier de Saint-Fons sur la base de 35 kg par jour, en malaxeur de 500 litres. Les produits sont commercialisés sous le nom de Rhodoviol. Les mois suivants sont consacrés à la mise au point de la gamme commerciale et notamment à l'extension vers les hautes viscosités en vue des applications dans les poudres à mouler. La productivité est améliorée: 25 kg en 8 heures. La durée totale d'une réaction est 24 heures Mais il ne s'agit pas de production régulière. D'ailleurs, les applications sont très limitées : on parle seulement de bandes transporteuses, de sommiers de découpage. Les tubes pour l'essence, dans l'aviation, n'ont pas rencontré le succès escompté (De son côté Wacker a abandonné les fils chirurgicaux).

Équipement industriel

Jusqu'en 1954, le procédé malaxeur est le seul exploité par Rhône-Poulenc, à Saint-Fons, pratiquement dans sa formule d'origine, mis à part le remplacement du méthylate de sodium par l'éthylate et de l'acide acétique par l'acide formique.

En 1948, l'équipement industriel (voir schéma en Annexe 1- (APV-1)) est constitué par deux malaxeurs de 500 litres chacun et deux malaxeurs Werner récemment installés de 1300 litres, représentant pour l'ensemble une capacité de production de 15 tonnes/mois. La gamme commerciale comprend quatre qualités :

Haute viscosité

HS100, indice de saponification:	100	préparé à partir de	Rhodopas HV1
HS 10, "	10	"	"

Basse viscosité

BS100 "	100	"	" B30
BS10	10	"	"

La capacité de l'atelier est progressivement augmentée par adjonction de nouveaux malaxeurs de 1300 litres. Les appareils de 500 litres sont supprimés. En 1954, on dispose ainsi de sept malaxeurs. Ils seront 10 en 1957. L'atelier est équipé également pour récupérer l'acétate de méthyle.

Mais l'usine de Saint-Fons devient exiguë: la fabrication de l'alcool polyvinylique entre dans le cadre du projet de délocalisation des productions vinyliques sur le nouveau site de Chalampé. La production sur malaxeur est donc transférée à Chalampé. Elle décroît progressivement à Saint-Fons où elle est arrêtée définitivement en 1965.

Production en "patouillet". Le Rhodoviol P

Le procédé en malaxeur présente quelques inconvénients. Les produits obtenus sont hétérogènes. Ils peuvent être pollués par la présence de croûtes cornées, plus ou moins solubles. En termes de qualité, pour certaines références, les alcools polyvinyliques de Rhône-Poulenc sont inférieurs à ceux de la concurrence. Aussi un nouveau procédé est-il étudié et une nouvelle fabrication est-elle mise en place, dite Rhodoviol P, à partir de 1955. L'alcoolyse est conduite en milieu homogène, méthanolique, dans une cuve verticale équipée d'un agitateur central puissant (appelé patouillet dans le langage des gens de Saint-Fons). Les produits sont plus propres (pas de surchauffe locale); ils donnent des solutions limpides dans l'alcool.

La polymérisation de l'acétate de vinyle peut être effectuée dans le méthanol, arrêtée à un taux de transformation déterminé selon la qualité recherchée puis enchaînée avec la réaction d'alcoolyse sans l'opération intermédiaire d'isolation du polyacétate, après extraction de l'acétate de vinyle monomère par stripping.

Les deux procédés se développeront concurremment, à Saint-Fons puis à Chalampé. La production du Rhodoviol M est arrêtée à Saint-Fons en 1964.

Procédé continu

L'idée est d'opérer sur une ligne de production intégrant successivement la polymérisation de l'acétate de vinyle, la méthanolyse, la séparation et le séchage de l'alcool polyvinylique, et enfin la récupération des solvants. La polymérisation ne présente en soi pas de problème nouveau. Par contre, il en va différemment de l'étape méthanolyse où, après l'addition de l'éthylate de soude le milieu, initialement homogène, se transforme, comme on l'a signalé précédemment, en un gel au sein duquel se poursuit la réaction.

Les chercheurs de Rhône-Poulenc ont connaissance d'un procédé breveté par la société japonaise, Kurashiki dans le cadre d'un accord entre cette société et Rhodiaceta pour l'étude de la synthèse d'un alcool polyvinylique destiné à la fabrication de fil textile. Une petite installation de laboratoire est montée à Saint-Fons, complétée par une petite installation pilote. Dans un petit mélangeur, constitué par deux vis, est coulée la solution visqueuse de polyacétate et la solution de soude. A la sortie du malaxeur le mélange se présente sous la forme de charpie qu'il faut laver et sécher. L'opération d'hydrolyse est continue. L'affaire textile fait long feu; elle est abandonnée mais l'intérêt d'un système continu est conservé. On a connaissance d'ailleurs, à cette époque (1963) d'un

brevet de la Société Shawinigan qui décrit le principe d'un procédé continu dans lequel la méthanolyse est réalisée sur une bande transporteuse. À Saint-Fons on en reprend l'idée et monte un pilote.

Le sirop épais, constitué de la solution d'acétate dans un mélange de solvants et de soude, est coulé sur une bande transporteuse en polyéthylène. En fin de bande, après transformation, le gel obtenu est broyé, lavé, traité.

Ces premiers résultats sont très encourageants. Sans problème majeur, on sait faire des produits d'excellente qualité, notamment l'équivalent du 4/125 P, fabriqué industriellement en patouillet. Les années suivantes sont consacrées à la définition d'un outil industriel intégrant, d'une façon continue, toutes les opérations successives de la production, y compris, en amont de la bande, la polymérisation de l'acétate de vinyle, en aval, le broyage, le lavage et l'essorage en continu (cf. schéma du procédé bande en Annexe 2 (APV2)). On confirme que la technique permet de couvrir la gamme des produits commerciaux. Un nom de baptême est donné à cette nouvelle famille, Rhodoviol G, pour laquelle un développement industriel est prévu à Saint-Fons et à Chalampé.

L'installation demi-grand de Rhodoviol G (« production continue par méthanolyse en milieu non agité sur une bande sans fin ») entre en fonctionnement en septembre 1964 pour les qualités 30-20, 25-100, et 25-140, à partir de granules ou de collodion stoppé. Ce Rhodoviol G est remarquable par les indices de viscosité et les indices d'ester resserrés, et sa grande facilité de dissolution. Ce nouvel outil permet également la préparation de différentes autres qualités d'alcool polyvinylique M et P.

La bande fonctionne de façon satisfaisante, toujours dans des conditions expérimentales, entre 1964 et 1968. En juillet 1968, une nouvelle bande est installée et démarre, mais toujours à un niveau pilote (70 tonnes/mois): On en attend beaucoup: "*C'est une assez grosse affaire étant donné l'avance que nous avons sur Hoechst dans ce domaine là et qui devrait nous assurer une supériorité technique, du moins des moyens de discuter d'égal à égal avec nos partenaires allemands*». En septembre 1968, il est prévu d'alimenter les usines de Roussillon et Chalampé, pour leurs fabrications en qualité 8/20 G. On sait reproduire toutes les qualités. Tout va bien. Las ! "*Les résultats obtenus en 1964, dès les premiers essais étaient si prometteurs que la décision fût prise de présenter avant la fin de l'année les devis pour une unité qui devait produire 2000 tonnes/an, avec toutes ses annexes (polymérisation de l'acétate de vinyle, séchage et récupération des solvants). Les devis furent présentés et approuvés, mais une querelle intervint sur le choix du site entre Saint-Fons et Chalampé. Avant que celle-ci ne soit réglée, intervenait la crise textile et la Direction Générale de la RP SA et de la SUCRP, pour voler au secours du textile en difficulté réduisaient massivement les investissements de la chimie et c'est ainsi que les devis approuvés ne furent pas réalisés dans leur totalité"* ¹.

Rhône-Poulenc a conservé de bonnes relations avec Wacker dont la société Hoechst détient une participation de 50% depuis la redistribution des actifs de l'ancienne I.G.Farben. Des réunions assez fréquentes permettent des échanges techniques au niveau de la recherche (La société américaine Airco y participe également). Toujours est-il que des négociations sont menées avec Hoechst dans le but d'établir un accord entre les trois sociétés pour la production et la commercialisation de l'alcool polyvinylique:

- la société allemande est productrice d'alcool polyvinylique, mais elle n'a pas l'expérience de la technique de polymérisation en continu, sur bande, que Rhône-Poulenc a acquise depuis 1964, avec le petit pilote dont elle dispose.

- à l'instar de Rhône-Poulenc, en 1967, elle a fait une enquête de marché qui a conduit à une estimation de ventes de 24.000 tonnes pour le marché allemand, comme pour le marché français, à l'horizon de 1975.

- pour combler son retard, Hoechst, sur les indications de Wacker, monte une bande pilote de caractéristiques très voisines de celle de Saint-Fons, et en même temps, sans attendre, entreprend l'installation d'une fabrication de 24.000 tonnes/an qui démarre le 1^{er} septembre 1970.

- à cette époque, Rhône-Poulenc ne dispose que de sa bande de 70 tonnes/mois. La société est seulement sur le point de commencer l'étude de l'appareillage et de l'implantation de son unité de 24.000 t/an prévue pour démarrer en 1973. Or la société a un besoin présent d'alcool polyvinylique. Déjà dans leur rapport sur l'année 1967, les fabricants de Saint-Fons considéraient que *"la situation devient de plus en plus critique. Les ventes augmentent et les capacités sont utilisées à plein."* Le 1^{er} avril 1968 le stock est nul : il faut importer du Japon et d'Espagne. Aussi est-il décidé de demander à Hoechst d'approvisionner Rhône-Poulenc pour compléter temporairement sa production afin de répondre aux besoins commerciaux de la société française, en attendant que celle-ci dispose des capacités prévues.

Bandes	Rhône-Poulenc	Hoechst
Largeur	1,2/1,4 m	1 m
Longueur	20 m	20 m
Epaisseur gel	15 cm	5 cm
Durée passage	30 minutes	10 minutes

Mais le Groupe Rhône-Poulenc est entré dans une période troublée, confronté à des problèmes internes², des résultats globaux médiocres et à une grave crise du textile. Il en pleine restructuration, Le taux d'endettement croît régulièrement, en proportions importantes, voire inquiétantes, à partir de 1969: en 1973, les rédacteurs du Plan jugent que *"Rhône-Poulenc approche de la limite maximum de l'endettement"*ⁱⁱⁱ. Il faut arbitrer entre les investissements. Si on envisage toujours de monter une installation de méthanolyse industrielle sur bande, si plusieurs projets sont successivement envisagés (de 4.000, 8.000, 16.000, 25.000 t/an), si on tergiverse face à des problèmes pressants (stratégie d'investissement, disponibilités financières, exigences commerciales de Hoechst), en définitive, un atelier de 3500 tonnes /an, est monté avec le minimum de frais (polymérisation de l'acétate en discontinu, matériel de récupération). Il fonctionne en marche d'essai à partir de juin 1975. Mais l'année suivante la décision d'arrêt est prise: le rapport annuel d'usine précise *"la Division Polymères a imposé la mise sous cocon de l'atelier"*. La valeur du procédé n'est pas en cause mais le cocon n'éclora jamais.

Rhône-Poulenc se fera définitivement revendeur des produits de Hoechst³ pour les qualités fabriquées par celle-ci dans ses installations continues (désignés commercialement par le suffixe AR – achat revente).

L'atelier industriel de Chalampé

Le site de Chalampé étant prévu, à l'origine, pour héberger toutes les fabrications vinyliques, les premières fabrications démarrent en 1959, avec les produits M et des malaxeurs de 5000 litres. La récupération des solvants de la fabrication du Rhodoviol utilise un procédé mis au point par les Usines de Melle (hydrolyse de l'acétate de méthyle sur résines échangeuses d'ions pour récupérer l'acide et l'alcool). En 1961, la capacité de production en Rhodoviol M (à partir de polyacétate fabriqué en suspension sur le site) est de 110 tonnes/mois avec 7 malaxeurs Werner Pfeiderer, dont un provenant des Usines de Melle.

La qualité P entre en production en 1962

La production

On trouvera sur le tableau de l'Annexe 3 (APV-3) la production Rhône-Poulenc entre 1942 et 1975

² Il était prévu de monter une bande pilote de 2.000 tonnes à Chalampé, mais la Direction locale s'y étant opposée, il a été décidé de l'installer à Saint-Fons. De plus la destruction du broyeur à la suite d'une explosion accidentel a aggravé les délais de fonctionnement normaux.

³ A cette époque Hoechst dispose de trois bandes et prévoit la construction d'une quatrième

Les principaux concurrents:

- Au Japon: Nippon Gosei (Goshénol), Kurashiki Rayon (Poval), Denka Kagaku K.
- Aux Etats Unis: Du Pont de Nemours, Monsanto
- Au Canada: Shawinigan
- En Allemagne: Hoechst, Wacker

La gamme commerciale

Les Rhodoviols, comme tous les alcools polyvinyliques commercialisés, sont identifiés par des critères expérimentaux pratiques: la viscosité de leurs solutions aqueuses (liée à la masse moléculaire) et leur indice d'ester (correspondant au degré d'hydrolyse), balance hydrophylie/lipophilie.⁴ Un Rhodoviol est ainsi caractérisé par deux chiffres successifs:

- la viscosité de sa solution à 4% dans l'eau, à 20°C, exprimée en centipoise (Elle va de 4 à 60 environ)
- l'indice d'ester (nombre de milligrammes de potasse nécessaire pour saponifier complètement un gramme du produit (il varie de 0 pour l'alcool polyvinylique "pur" à 651,7 pour l'acétate de polyvinyle).⁵

Dans le cas des Rhodoviols, les indices d'esters les plus bas sont de l'ordre de 20 (soit un taux moléculaire d'hydrolyse de 98,4%), les plus hauts sont de l'ordre de 200 (taux d'hydrolyse 81,5%)

La combinaison des deux caractéristiques qui sont aussi des critères pratiques, définit chaque produit d'une gamme commerciale qui comporte de nombreuses références. Dans la nomenclature en vigueur en 1960, le Rhodoviol est décliné dans les qualités suivantes :

Basse viscosité	4/20 P, 4/125 P, 4/200 P, 5/270 P
Moyenne viscosité	14/135 P, 16/20 P
Haute viscosité	25/100 M, 30/20 M
Très haute viscosité	50/125 M, 60/20M

C'est la gamme qui est décrite dans la notice commerciale éditée vers 1966. Elle sera complétée quelques années plus tard par le 12/200.

Les applications

Additifs

Le Rhodoviol, à l'instar des alcools polyvinyliques en général, a trouvé des applications importantes dans le domaine textile pour les traitements temporaires de surface nécessaires pour maintenir l'intégrité du fil: encollage, apprêt. Le caractère mixte, lipophile/oléophile, en fait, dans certains cas, un agent dispersant, dont les propriétés sont utilisables pour la stabilisation des dispersions liquides/liquides. Certains Rhodoviols présentent un pouvoir d'adhésion utilisable pour la préparation de colles, mettant en jeu des surfaces cellulosiques: colle proprement dite pour le papier en général ou additif de couchage dans l'industrie papetière (lien charge papetière/papier). Certaines

⁴ Ces caractéristiques ne suffisent pas à définir certaines propriétés. En particulier les propriétés tensioactives qui sont importantes dans certaines applications comme la stabilisation des gouttelettes de monomère au cours de la polymérisation en suspension sont liées au taux de séquence, de branchement, aux enchaînements tête-tête, aux groupes terminaux etc.

⁵ L'indice d'ester (E) et le taux d'acétate (A) sont liés par la relation $A = 0,153 E$

qualités s'avèreront intéressantes dans un tout autre domaine, celui des ciments-colles (14-135 P) (1968).

À côté de ces applications comme additifs, le Rhodoviol est mis en œuvre dans deux autres types d'applications: les vernis pelliculables (grâce à l'absence d'adhésion sur les surfaces métalliques) et les films.

Certains types d'alcools polyvinyliques sont aussi des intermédiaires chimiques: les réactions des fonctions hydroxyles avec des groupes aldéhydes conduit aux acétals: acétal avec l'acétaldéhyde, formol avec le formol, butyral avec le butyraldéhyde, qui sont fabriqués par Rhône-Poulenc sous le nom de Rhovinals.

Pellicules

Les pellicules en alcool polyvinylique faisaient partie de l'héritage de Wacker qui les préconisait pour la confection de sommiers de découpage (support pour la découpe à l'emporte-pièce de cuir, tissus etc..., pour remplacer l'ébonite, la gutta-percha, le Rhodoïd). Mais il ne semble pas que cette application ait donné lieu à un grand développement en France.

En 1942, on constate qu'il est possible de fabriquer "*sans grande difficulté*", des films de Rhodoviol par coulée d'une solution (collodion à 20%) sur une bande de cuivre. Ces feuilles peuvent être enroulées pour former des tubes. La société Cellotub (Courbevoie) commercialise ces tubes gainés coton ou autre armature utilisable pour le transfert d'hydrocarbure. On a vérifié plus tard que certains types d'alcools polyvinyliques plastifiés à la glycérine pouvaient être boudinés à 125/130°C.

En 1960, la CIPSO, filiale éphémère de la Société La Cellophane, commercialise deux produits à base l'alcool polyvinylique, le Solufilm, film soluble dans l'eau froide, fabriqué par coulée sur tambour et le Cipoviol, pellicule insoluble dans l'eau froide, à base de Rhodoviol HS70-80.

L'importance de la production de ces pellicules n'est pas connue.

Fil

Le filage de solutions aqueuses d'alcool polyvinylique a fait l'objet de dépôts de brevets de la part du Consortium et de l'I.G.Farben au début des années 30. Le brevet français 732.895(9 mars 1932) fait partie du lot de ceux qui ont été cédés à Rhône-Poulenc, par Wacker. "Malgré la grande affinité de l'alcool polyvinylique pour l'eau, on peut donner à des solutions aqueuses la forme de fil ou d'objets analogues qui peuvent être embobinés immédiatement après leur fabrication ce qui permet d'obtenir une fabrication industrielle de ces objets par le procédé de filage usuel". Il est précisé que "la résistance à l'arrachement, à la flexion et à la rupture sont tout à fait surprenants. Les applications possibles relèvent du domaine textile, mais on insiste beaucoup sur les emplois en chirurgie "comme matériau de couture et obturation chimique" susceptible de fixer des substances thérapeutiques. Wacker a déposé une marque "Synthofil" mais le produit est trop sensible à l'eau; le développement est insignifiant, la S.U.C.R.P. ne s'y intéresse pas, tout comme l'I.G.Farben.

L'alcool polyvinylique a une densité de 1,26-1,30. Sa température de ramollissement est de 220-230° et sa température de transition vitreuse 85°C. Pour obtenir de bonnes caractéristiques textiles, il est indispensable que puisse se développer, au sein de la matière, le maximum d'interactions entre les chaînes macromoléculaires sous forme de liaisons –OH. Deux conditions sont, en particulier, nécessaires:

1-l'alcool polyvinylique doit être exempt de groupements acétate résiduels ; ils sont encombrants et réduisent les possibilités d'interaction⁶.

2-la masse moléculaire doit être élevée.

⁶ Dans la pratique il en reste toujours un peu. L'élimination totale exige une saponification supplémentaire qui favorise l'apparition d'une coloration

Lorsque ces conditions sont satisfaites, il est possible d'atteindre des hautes ténacités (6,8 à 8,2 g/denier). L'intérêt reste toutefois tempéré par la sensibilité à l'eau, un défaut important dont la suppression (ou la réduction) passe par des traitements particuliers au niveau de la fibre (légère réticulation, acétalisation)ⁱⁱⁱ.

À la fin des années 50, pratiquement un seul pays (en dehors des pays du bloc communiste) produit industriellement des fibres en alcool polyvinylique à une échelle industrielle: le Japon. En 1965 la production japonaise est 50.000 tonnes^{iv}. Rhodiaceta qui ne veut négliger aucune voie de développement des fibres, et Rhône-Poulenc qui fabrique de l'alcool polyvinylique, prennent langue avec la société japonaise Kurashiki Rayon. Cette société fabrique son alcool polyvinylique par un procédé continu et développe une production textile (Kuralon). Une première mission française mixte (Rhône-Poulenc/Rhodiaceta séjourne au Japon en mars-avril 1959, une seconde en juin 1961. En février 1960, les AGEFI peuvent annoncer la cession par Kurashiki à Rhône-Poulenc d'une licence d'exploitation de son procédé de fabrication d'alcool polyvinylique Poval et de sa fibre. La Société Air Product, avec qui Rhône-Poulenc est liée, a déjà signé un accord similaire.

À la suite de cet accord, un pilote est monté. Quelques recherches sont entreprises comme en témoignent les brevets déposés par Rhodiaceta (voir tableau en Annexe 4 : PAV- al) Le nom commercial est déjà connu (Vinylal). Mais, *in fine*, l'affaire n'est pas considérée rentable: elle est abandonnée.

Les clients

En 1944 les clients les plus importants sont la Société Française Nobel, les Peintures Lefranc, Saint Gobain. On connaît mal la fidélité de ces clients au cours des années 1945-1948, mais, vers 1949 et les années suivantes les deux plus gros clients sont Rhodiaceta (ensimage) et le marché des colles (Sader, Béricol), le reste est partagé par un grand nombre de petits donneurs d'ordre pour des applications très diverses. Ainsi en 1953, on vend 69 tonnes à Rhodiaceta, 14 tonnes à Sader, toutes les autres commandes, pour un total de 212 tonnes, sont inférieures à 13 tonnes Avec le développement de la polymérisation en suspension du chlorure de vinyle, la demande devient importante pour certaines qualités. Ce sont Pechiney, Solvay ensuite, à partir de 1949 pour son usine de Jemeppe sur Sambre, puis Tavaux en France, Ferrare en Italie, ainsi qu'en Espagne, Autriche, ATO pour l'usine de Balan.

Les ventes

Les données du tableau APV 4 (Annexe 5) sont malheureusement incomplètes et, concernant la répartition des ventes par domaines d'applications, on ne couvre qu'une période très courte. On peut faire cependant les remarques suivantes:

1- Les enlèvements les plus importants sont le fait de Rhodiaceta (ensimage) et Solvic (polymérisation du chlorure de vinyle). Il est vrai que, comme signalé précédemment, l'industrie des colles, en France, est très morcelée et répartie entre un grand nombre de petites entreprises. Mais le plus gros client est la société Rhône-Poulenc elle-même, pour ses besoins internes (notamment la fabrication des butyral).

2- Globalement, pour la seule période connue (1961 à 1966) le marché des colles est le plus important. Les marchés se classent dans l'ordre: colle, textile, émulsifiant, industrie des encres et vernis. Il semble bien que ces marchés évoluent dans la période considérée. Mais faute de chiffres il n'est pas possible de pousser l'analyse plus loin.

3- La qualité la plus vendue (chiffres ponctuels connus jusqu'en 1968) est le 25-100 M (ancien HS 100) pour application papier.

Sources documentaires de base

* *Archives Rhône-Poulenc: SAMGRP, 86BE3432, C2840, 86BE3469 E46119, 86BE3943 C4812, 86BE50*

* *Usine de Roussillon 260,261*

* *Centre de Recherches de Lyon*

-
- i Document interne Bourrier
ii Cayez Rhône-Poulenc Armand Collin
iii Industrie Textile 1120 215 1982
iv Handdbook of textile fibers Merrow 1968